

**FABRIKASI HIDROKSIAPATIT TUMPAT MELALUI
KAEDAH PENEKANAN ISOSTATIK SEJUK (CIP)
DAN PENEKANAN ISOSTATIK PANAS (HIP)**

Oleh

YUSHAMDAN BIN YUSOF

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi
keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains**

Mac 2008

PENGHARGAAN

Dengan nama Allah Yang Maha Pemurah Lagi Maha Mengasihani.

Alhamdulillah, bersyukur saya ke hadrat Allah S.W.T kerana dengan izinNya, projek penyelidikan sarjana ini dapat saya lengkapkan dan memenuhi matlamatnya. Penyelidikan ini tidak akan berjaya tanpa usaha dan sokongan pelbagai pihak yang terlibat. Justeru itu, di kesempatan ini saya ingin merakamkan penghargaan istimewa buat kedua ibu bapa saya, Yusof Ismail dan Maimunah Othman yang sentiasa mendoakan kesejahteraan dan kejayaan saya selama ini.

Ucapan terima kasih yang tidak terhingga kepada Profesor Radzali Othman selaku penyelia utama projek, yang telah memberi peluang kepada saya untuk melakukan penyelidikan 'Bioseramik' di bawah seliaan dan perhatian beliau. Penghargaan ini juga ditujukan kepada En. Ahmad Badri Ismail selaku penyelia bersama projek, yang telah memberi buah fikiran serta perangsang kepada saya dalam menyiapkan projek penyelidikan ini. Penghargaan khas turut ditujukan untuk Universiti Sains Malaysia dan Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi (MOSTI) di atas bantuan kewangan (IRPA) bagi menjayakan penyelidikan ini. Selain itu, penghargaan juga ditujukan untuk semua pensyarah yang terlibat khususnya di Pusat Pengajian Kejuruteraan Bahan dan Sumber Mineral.

Teristimewa buat isteri tersayang Shahidah binti Che Mat Hadzer dan seluruh keluarga mertua yang banyak memberi dorongan dan perangsang kepada saya. Akhir sekali buat rakan seperjuangan kerana kesudian berkongsi pendapat. Bantuan kalian akan tetap saya kenang.

KANDUNGAN

	Muka surat
PENGHARGAAN	ii
KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	vii
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI LAMPIRAN	xiii
SENARAI TATANAMA	xiv
ABSTRAK	xv
ABSTRACT	xvii
BAB 1: PENGENALAN	
1.1Pendahuluan	1
1.2 Objektif penyelidikan	3
1.3 Pendekatan penyelidikan	3
BAB 2: SOROTAN KAJIAN	
2.1 Pendahuluan	8
2.2 Hidroksiapatit	12
2.3 Penghasilan hidroksiapatit	13
2.4 Sifat-sifat hidroksiapatit	15
2.4.1 Serbuk mula	16
2.4.2 Keliangan	17
2.4.3 Saiz butir	19
2.4.4 Kestabilan terma	19
2.4.5 Kaedah fabrikasi	22

	Muka surat
2.5 Bentuk-bentuk hidroksiapatit	25
2.5.1 HA tumpat	25
2.5.2 HA berliang	27
2.5.3 HA salutan	30
2.6 Keperluan implan penanggung beban tinggi	31
2.7 HA tumpat sebagai implan penanggung beban tinggi	39
2.8 Kaedah fabrikasi HA tumpat	41
2.8.1 Penekanan eka-paksi	41
2.8.2 Penekanan panas	41
2.8.3 Penekanan isostatik sejuk (CIP)	41
2.8.3.1 Kebaikan CIP	43
2.8.3.2 Keburukan CIP	43
2.8.4 Penekanan isostatik panas (HIP)	44
2.8.4.1 Struktur peralatan HIP	45
2.8.4.2 Kaedah untuk menggunakan HIP	46
2.8.4.3 Pensinteran biasa dan HIP	47
2.9 Penggunaan CIP dan HIP dalam bidang bioperubatan	47
BAB 3: BAHAN DAN KAEDAH UJIKAJI	
3.1 Pendahuluan	49
3.2 Bahan mentah	49
3.2.1 Serbuk hidroksiapatit	49
3.2.2 Bahan pengikat	50
3.2.2.1 Polivinil alkohol (PVA)	51
3.2.2.2 Polietilena glikol (PEG)	51

	Muka surat
3.2.3 Larutan calgon 2%	51
3.2.4 Air suling	52
3.3 Penyediaan spesimen	52
3.4 Ujikaji sebelum dan selepas sinter	55
3.4.1 Analisis pendafluor sinar-X (XRF)	55
3.4.2 Analisis pembelauan sinar-X (XRD)	57
3.4.3 Analisis taburan saiz partikel	58
3.4.4 Analisis luas permukaan (BET)	59
3.4.5 Analisis spektroskopi inframerah jelmaan fourier (FT-IR)	60
3.4.6 Ujian kecut bakar	61
3.4.7 Ujian ketumpatan pukal dan keliangan ketara	62
3.4.8 Ujian tiga titik modulus pecah (MOR)	64
3.4.9 Ujian mikrokekerasan Vickers	65
3.4.10 Ujian keliatan patah (K_{IC})	66
3.4.11 Analisis mikrostruktur permukaan patah dan bergilap	68
3.4.12 Analisis saiz butir dan saiz liang	69

BAB 4: KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

4.1 Pendahuluan	70
4.2 Pencirian serbuk hidroksiapatit	70
4.3 Analisis ke atas spesimen yang telah dikenakan CIP (disinter suhu 1250 °C) dan HIP (1200 atau 1300 °C)	76
4.3.1 Analisis pengecutan	78
4.3.2 Analisis ketumpatan pukal dan keliangan ketara	87
4.3.3 Analisis kekuatan patah	96

	Muka surat
4.3.4 Analisis mikrokekerasan Vickers	103
4.3.5 Analisis keliatan patah, K_{IC}	108
4.3.6 Analisis mikrostruktur	114
4.3.6.1 Mikrostruktur permukaan patah	114
4.3.6.2 Mikrostruktur permukaan bergilap	121
BAB 5: KESIMPULAN DAN CADANGAN	
5.1 Kesimpulan	126
5.2 Cadangan	127
RUJUKAN	128
LAMPIRAN	135
KERTAS KERJA TERBITAN	141

SENARAI JADUAL

	Muka surat
Jadual 2.1 Bahagian dan sifat-sifat asas tulang manusia	9
Jadual 2.2 Komposisi apatit di dalam enamel, dentin dan tulang manusia dewasa dalam peratus berat [<i>Le Geros, 1981</i>]	11
Jadual 2.3 Sifat-sifat mekanik bagi tulang femur (peha) manusia dan HA yang digunakan dalam bidang perubatan [<i>Ravaglioli dan Krajewski, 1992</i>]	15
Jadual 2.4 Sifat- sifat spesimen HA selepas pensinteran [<i>Tampieri et al, 1997</i>]	20
Jadual 2.5 Sifat-sifat mekanik HA tumpat [<i>Suchanek dan Yoshimura, 1998</i>]	26
Jadual 2.6 Sifat-sifat mekanik HA berliang [<i>Suchanek dan Yoshimura, 1998</i>]	28
Jadual 3.1 Unsur bendasing yang hadir (peratus berat) dalam HA1 dan HA2 seperti tercatat pada botol	50
Jadual 4.1 Keputusan analisis pendarfluor sinar-X (XRF) bagi serbuk hidroksiapatit (dalam peratus berat)	70
Jadual 4.2 Nilai teori nisbah molar Ca/P bagi fasa HA, β -TCP dan TetCP [<i>Vallet dan Gonzales, 2004</i>]	71
Jadual 4.3 Keputusan taburan saiz partikel dan analisis luas permukaan (BET) serbuk HA1 dan HA2	72
Jadual 4.4 Kumpulan berfungsi dan nombor gelombang yang biasanya wujud dalam HA	74
Jadual 4.5 Kumpulan berfungsi dan nombor gelombang yang wujud dalam serbuk HA2 sebelum proses (Ha_pure), selepas pencampuran (HA_AG) dan selepas dikenakan penekanan isostatik sejuk (ACIP)	75

Jadual 4.6	Ujikaji dan keterangan spesimen yang dijalankan dalam kajian ini	77
Jadual 4.7	Purata saiz liang dan purata saiz butir bagi spesimen HA (disinter suhu 1250 °C) yang dikenakan tekanan CIP yang berbeza	89
Jadual 4.8	Purata saiz liang dan purata saiz butir bagi spesimen HA (CIP 100 MPa, disinter 1250 °C) yang dikenakan tekanan pra-bentuk yang berbeza	91
Jadual 4.9	Keliatan patah (K_{IC}), purata saiz liang dan purata saiz butir bagi spesimen HA yang dikenakan HIP pada suhu 1200 °C dan tekanan 150 MPa dalam keadaan pra-sinter yang berbeza	113

SENARAI RAJAH

		Muka surat
Rajah 1.1	Analisis yang dilakukan ke atas serbuk HA	4
Rajah 1.2	Penyediaan spesimen HA berbentuk bar bagi penekanan isostatik sejuk (CIP)	5
Rajah 1.3	Penyediaan spesimen HA berbentuk bar bagi penekanan isostatik panas (HIP)	6
Rajah 1.4	Ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter	7
Rajah 2.1	Struktur asas tulang manusia (tulang femur) [<i>Graaff dan Rhees, 2001</i>]	8
Rajah 2.2	Struktur apatit dan komponen asas tulang manusia [<i>Vallet dan Gonzales, 2004</i>]	11
Rajah 2.3	Komposisi HA, analisis pembelauan sinar-X (XRD) dan inframerah jelmaan fourier (FT-IR) bagi enamel, dentin dan tulang manusia [<i>Vallet dan Gonzales, 2004</i>]	13
Rajah 2.4	Bentuk-bentuk implan yang digunakan dalam badan manusia [<i>katalog biocoral, 2003</i>]	24
Rajah 2.5	Pelbagai bentuk HA tumpat [<i>Kokubo et al, 2003</i>]	27
Rajah 2.6	Pelbagai bentuk HA berliang [<i>Kokubo et al, 2003</i>]	30
Rajah 2.7	Mesin penekanan isostatik sejuk (CIP)	44
Rajah 2.8	Mesin penekanan isostatik panas (HIP)	46
Rajah 3.1	Dimensi spesimen berbentuk bar dan beban yang dikenakan untuk ujian tiga titik modulus pecah (MOR)	65
Rajah 3.2	Lukisan skematik untuk ujian pelekukan bagi menentukan nilai keliatan patah (K_{IC})	67
Rajah 4.1	Perbandingan corak pembelauan sinar-X (XRD) di antara serbuk HA1	71

	dan HA2	
Rajah 4.2	Bentuk spektrum FT-IR bagi serbuk HA2 sebelum proses (Ha_pure), selepas pencampuran (HA-AG) dan selepas dikenakan penekanan isostatik sejuk (ACIP)	74
Rajah 4.3	Bentuk spektrum FTIR bagi tulang manusia (1), serbuk HA sebelum CIP (2) dan serbuk HA selepas CIP (3) [<i>Tadic dan Epple, 2003</i>]	76
Rajah 4.4	Graf peratus pengecutan HA sebelum sinter (selepas CIP) melawan tekanan CIP	79
Rajah 4.5	Graf peratus pengecutan HA selepas disinter pada suhu 1250 °C melawan tekanan CIP	80
Rajah 4.6	Graf peratus pengecutan HA sebelum sinter (selepas CIP 100 MPa) melawan tekanan pra-bentuk	81
Rajah 4.7	Graf peratus pengecutan HA selepas disinter pada suhu 1250 °C melawan tekanan pra-bentuk	83
Rajah 4.8	Graf peratus pengecutan spesimen HA (HIP suhu 1300 °C) melawan tekanan HIP	84
Rajah 4.9	Graf peratus pengecutan spesimen HA (HIP suhu 1200 °C, tekanan 150 MPa) melawan keadaan pra-sinter	85
Rajah 4.10	Graf peratus ketumpatan relatif dan peratus keliangan ketara bagi spesimen HA (disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan CIP	87
Rajah 4.11	Graf peratus ketumpatan relatif dan peratus keliangan ketara bagi spesimen HA (CIP 100 MPa dan disinter 1250 °C) melawan tekanan pra-bentuk	90
Rajah 4.12	Graf peratus ketumpatan relatif dan peratus keliangan ketara spesimen HA (HIP suhu 1300 °C) melawan tekanan HIP	92

Rajah 4.13	Graf peratus ketumpatan relatif spesimen HA (HIP suhu 1200 °C, tekanan 150 MPa) melawan keadaan pra-sinter	93
Rajah 4.14	Graf peratus keliangan ketara spesimen HA (HIP suhu 1200 °C, tekanan 150 MPa) melawan keadaan pra-sinter	94
Rajah 4.15	Graf kekuatan patah bagi spesimen HA (disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan CIP	96
Rajah 4.16	Mikrograf FESEM permukaan patah yang menunjukkan alur retak pada spesimen HA (disinter pada suhu 1250 °C) yang dikenakan CIP pada tekanan 200 MPa dan 300 MPa	97
Rajah 4.17	Graf kekuatan patah spesimen HA (CIP 100 MPa dan disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan pra-bentuk	98
Rajah 4.18	Graf kekuatan patah spesimen HA (HIP suhu 1300 °C) melawan tekanan HIP	100
Rajah 4.19	Graf kekuatan patah spesimen HA (HIP suhu 1200 °C, tekanan 150 MPa) melawan keadaan pra-sinter	101
Rajah 4.20	Graf kekerasan Vickers bagi spesimen HA (disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan CIP	103
Rajah 4.21	Graf kekerasan spesimen HA (CIP 100 MPa dan disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan pra-bentuk	105
Rajah 4.22	Graf kekerasan spesimen HA (HIP suhu 1300 °C) melawan tekanan HIP	106
Rajah 4.23	Graf kekerasan spesimen HA (HIP suhu 1200 °C, tekanan 150 MPa) melawan keadaan pra-sinter	107
Rajah 4.24	Graf keliatan patah (K_{IC}) bagi spesimen HA (disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan CIP	109

Rajah 4.25	Graf keliatan patah bagi spesimen HA (CIP 100 MPa, disinter suhu 1250 °C) melawan tekanan pra-bentuk	110
Rajah 4.26	Graf keliatan patah spesimen HA (HIP suhu 1300 °C) melawan tekanan HIP	112
Rajah 4.27	Mikrograf FESEM permukaan patah bagi spesimen HA yang dikenakan CIP pada tekanan yang berbeza dan disinter pada suhu 1250 °C (pembesaran 5000x)	115
Rajah 4.28	Mikrograf FESEM permukaan patah bagi spesimen HA yang dikenakan tekanan pra-bentuk yang berbeza dan CIP 100 MPa serta disinter pada suhu 1250 °C (pembesaran 4000x)	117
Rajah 4.29	Mikrograf FESEM permukaan patah bagi spesimen HA yang dikenakan HIP pada tekanan yang berbeza dan suhu 1300 °C (pembesaran 5000x)	118
Rajah 4.30	Mikrograf FESEM permukaan patah bagi spesimen HA yang dikenakan HIP pada suhu 1200 °C dan tekanan 150 Mpa dalam keadaan pra-sinter yang berbeza (pembesaran 5000x)	120
Rajah 4.31	Mikrograf FESEM permukaan bergilap bagi spesimen HA yang dikenakan CIP pada tekanan yang berbeza dan disinter pada suhu 1250 °C (pembesaran 5000x)	121
Rajah 4.32	Mikrograf FESEM permukaan bergilap bagi spesimen HA yang dikenakan tekanan pra-bentuk yang berbeza dan CIP 100 MPa serta disinter pada suhu 1250 °C (pembesaran 5000x)	123
Rajah 4.33	Mikrograf FESEM permukaan bergilap bagi spesimen HA yang dikenakan HIP pada suhu 1200 °C dan tekanan 150 MPa dalam keadaan pra-sinter yang berbeza (pembesaran 5000x)	124

SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN A	Keputusan eksperiman 1	Muka surat 136
LAMPIRAN B	Keputusan eksperimen 2	137
LAMPIRAN C	Keputusan eksperimen 3	138
LAMPIRAN D	Keputusan eksperimen 4	139

SENARAI TATANAMA

ACIP	Serbuk HA selepas CIP
BET	Brunauer, Emmelt dan Teller
CIP	Penekanan isostatik sejuk (<i>Cold Isostatic Pressing</i>)
FT-IR	Spektroskopi inframerah jelmaan fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HA	Hidroksiapatit
HA1	Hidroksiapatit (FLUKA)
HA2	Hidroksiapatit (MERCK)
HA_pure	Serbuk HA sebelum proses
HA_AG	Serbuk HA selepas pencampuran
HIP	Penekanan isostatik panas (<i>Hot Isostatic Pressing</i>)
K _{1C}	Keliatan patah
LOI	Kehilangan cucuh (<i>Loss on ignition</i>)
MOR	Modulus pecah (<i>Modulus of Rupture</i>)
PEG	Polietilena glikol
PVA	Polivinil alkohol
FESEM	Medan pancaran mikroskop imbasan elektron (<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>)
TCP	Trikalsium fosfat
TetCP	Tetrakalsium fosfat
TD	Ketumpatan teori (<i>Theoretical Density</i>)
T _g	Suhu peralihan kaca
XRD	Pembelauan sinar-X (<i>X-ray diffraction</i>)
XRF	Pendafluor sinar-X (<i>X-ray fluorescence</i>)

FABRIKASI HIDROKSIAPATIT TUMPAT MELALUI KAEDAH PENEKANAN ISOSTATIK SEJUK (CIP) DAN PENEKANAN ISOSTATIK PANAS (HIP)

ABSTRAK

Dua kaedah penekanan isostatik telah digunakan dalam penyelidikan ini bagi menghasilkan jasad hidroksiapatit (HA) tumpat, iaitu penekanan isostatik sejuk (CIP) dan penekanan isostatik panas (HIP). Spesimen berbentuk bar telah dihasilkan melalui penekanan eka-paksi pada 65 MPa sebelum dikeringkan dan seterusnya dikenakan CIP atau HIP. Selepas dikenakan CIP, spesimen berkaitan telah disinter pada 1250 °C, manakala bagi HIP, suhu pensinteran disetkan pada 1200 °C atau 1300 °C. Bagi HIP, pensinteran pada 1200 °C dan tekanan 150 MPa dikenakan ke atas spesimen dalam keadaan atmosfera pra-pensinteran yang berbeza, manakala pensinteran pada 1300 °C dilakukan ke atas spesimen yang dikenakan tekanan HIP yang berbeza. Sifat spesimen HA selepas pensinteran, CIP atau HIP, dinilai dari segi sifat fizikal (pengecutan, ketumpatan pukal dan keliangan ketara), sifat mekanik (kekuatan patah, kekerasan Vicker's dan keliatan patah) dan mikrostruktur permukaan. Analisis mikrostruktur dilakukan dengan menggunakan FESEM dan melibatkan spesimen permukaan patah spesimen dan permukaan gilap yang dipunat.

Pada peringkat awal, kesan tekanan CIP yang berbeza (50 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa dan 300 MPa) dinilai. Keputusan menunjukkan bahawa tekanan CIP 100 MPa merupakan tekanan optimum berdasarkan sifat terbaik yang dipamerkan bagi semua sifat yang diukur. Kekuatan patahnya tertinggi adalah 75.29 MPa dan permukaan spesimen bebas daripada kecacatan seperti retakan dan pelaminaan. Oleh itu, tekanan CIP ditetapkan pada 100 MPa bagi kajian seterusnya, iaitu kesan tekanan pra-pembentukan menggunakan tekanan eka-paksi. Tekanan pra-pembentukan yang berbeza (8 MPa, 16 MPa, 32 MPa dan 49 MPa) digunakan sebelum dikenakan CIP pada tekanan 100 MPa. Spesimen yang dikenakan tekanan pra-pembentukan 16 MPa mempamerkan sifat mekanik yang terbaik. Kekuatan patah, kekerasan

Vicker's dan keliatan patah yang dicatatkan adalah yang tertinggi iaitu masing-masing 116.84 MPa, 5.24 GPa dan 1.21 MPa.m^{1/2}.

Kesan tekanan HIP yang berbeza (100 MPa, 150 MPa dan 200 MPa) dan kesan olahan sebelum HIP [jasad anum (tanpa pra-pensinteran), pra-pensinteran dalam relau vakum (1100 °C) dan pra-pensinteran dalam relau kebuk (1100 °C)] telah dikaji. Keputusan menunjukkan bahawa spesimen anum yang dikenakan terus tekanan HIP 150 MPa memberikan sifat yang terbaik. Namun, kekuatan patah maksimumnya hanya 68.58 MPa dan ini adalah terlalu rendah untuk digunakan sebagai implan tumpat dalam tubuh manusia (biasanya dalam julat 110-160 MPa). Sebaliknya, spesimen yang telah dipra-sinter dalam relau kebuk mempamerkan sifat yang terbaik iaitu kekuatan patah 121.34 MPa, kekerasan Vicker's 5.38 GPa, keliatan patah 1.32 MPa.m^{1/2}, 99.9% ketumpatan teori dan keliangan ketara 0.20%. Ini menunjukkan bahawa spesimen yang dihasilkan melalui kaedah ini memenuhi kriteria sebagai jasad HA tumpat. Sebagai kesimpulannya, pra-sinter dalam relau kebuk dan HIP adalah kaedah yang lebih baik berbanding CIP dalam fabrikasi jasad HA tumpat dari segi sifat fizikal, mekanik dan mikrostruktur. Oleh itu, kaedah HIP mempunyai potensi untuk digunakan sebagai kaedah fabrikasi bagi menghasilkan implan tumpat untuk aplikasi dalam tubuh manusia.

FABRICATION OF DENSE HYDROXYAPATITE VIA COLD ISOSTATIC PRESSING (CIP) AND HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP) METHODS

ABSTRACT

In this study, a dense hydroxyapatite (HA) body was fabricated using two different isostatic pressing methods, viz. cold isostatic pressing (CIP) and hot isostatic pressing (HIP). A bar-like HA specimens were formed by uniaxial pressing at 65 MPa, followed by drying and then CIP or HIP was applied. After applying CIP, all specimens were sintered at 1250 °C, whilst 1200 °C or 1300 °C were the temperatures set during HIP for sintering. For HIP, sintering at 1200 °C was performed at 150 MPa on specimens that had been subjected to different pre-sintering atmospheres, whilst 1300 °C sintering temperature was performed on specimens that were subjected to different HIP pressures. The performance of HA specimens after sintering, CIP or HIP, were evaluated in terms of their physical properties (shrinkage, bulk density and apparent porosity), mechanical properties (fracture strength, Vicker's hardness and fracture toughness) and surface microstructures. The microstructural analysis, which was carried out using FESEM, involved both the fractured and etched polished-specimens.

The effect of different CIP pressures (50 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa and 300 MPa) was first evaluated. The results indicate that a CIP pressure of 100 MPa is the most optimum to give the best overall measured properties. The highest fracture strength obtained is 75.29 MPa, whilst the specimen surface was free from primary defects, such as cracks and lamination. Thus, CIP pressure was fixed at 100 MPa for subsequent study on the effect of pre-forming pressure. Different pre-forming pressures (8 MPa, 16 MPa, 32 MPa and 49 MPa) before applying CIP at 100 MPa were used. It was found that specimens subjected to a pre-forming pressure of 16 MPa exhibited the best mechanical properties. The fracture strength, Vicker's hardness and fracture toughness recorded were the highest, i.e. 116.84 MPa, 5.24 GPa and 1.21 MPa.m^{1/2} respectively.

The effect of different HIP pressures (100 MPa, 150 MPa and 200 MPa) and the effect of pre-HIPping treatment [green pressed body (without pre-sintering), pre-sintering in a vacuum furnace (1100 °C) and pre-sintering in a chamber furnace (1100 °C)] were studied. The results show that specimens that were subjected to a HIP pressure of 150 MPa gave the best properties. However, its maximum fracture strength at 68.58 MPa is too low for possible use as a dense implant in a human body, which normally ranged between 110–160 MPa. On the other hand, specimens that were pre-sintered in a chamber furnace exhibited the best properties, viz. 121.34 MPa fracture strength, 5.38 GPa Vicker's hardness, 1.32 MPa.m^{1/2} fracture toughness, 99.9% of theoretical density and 0.20% apparent porosity. This indicates that specimens that were produced by this method had fulfilled the all the criteria of a dense HA body. Thus, it is concluded that HIP is a better method than CIP in fabricating a dense HA body in terms of physical, mechanical and microstructural properties. Therefore, HIP method has the potential to be utilized as a fabrication method to produce dense implants for application in the human body.

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Pendahuluan

Keperluan yang tinggi bagi tulang gantian untuk pasaran global telah menggalakkan penyelidikan yang pesat di seluruh dunia khususnya dalam penghasilan tulang sintetik bagi menggantikan tulang implan yang berasal daripada sumber biologi iaitu tulang autograf (tulang dari individu yang sama), tulang alograf (tulang dari penderma lain) dan tulang xenograf (tulang dari sumber yang berlainan spesis, contohnya “bovine” iaitu tulang daripada haiwan). Dalam tahun 2001, sebanyak 500,000 prosedur tulang gantian telah dilakukan di Amerika Syarikat manakala dianggarkan 1000,000 di seluruh dunia dengan anggaran kos sebanyak RM 2.5 billion setiap tahun. Di Malaysia dianggarkan sebanyak 30,000 pembedahan ortopedik (berkaitan dengan pemuliharaan dan pembaikan fungsi tulang dan sendi) dijalankan setiap tahun dengan kos anggaran sebanyak RM 150 juta [*Chandrasekaran dan Mustafa, 2003*].

Penggunaan tulang gantian dari sumber biologi dilaporkan mempunyai keserasian yang tinggi dengan badan manusia namun faktor sumber yang terhad, masalah jangkitan dan kesan penolakan di samping perasaan was-was pesakit untuk menerima tulang haiwan yang bertentangan dengan beberapa amalan agama menyebabkan penghasilan tulang sintetik menjadi satu alternatif untuk penggantian tulang. Penggunaan hidroksiapatit (HA) sebagai tulang sintetik dilaporkan tidak melibatkan masalah-masalah tersebut. Malah penggunaannya dapat mengatasi masalah kekurangan tulang autograf dan meminimumkan penggunaan tulang alograf dan xenograf [*Randal, 2002*].

Hidroksiapatit merupakan bahan bioseramik (bahan seramik yang digunakan dalam bidang perubatan) yang digunakan dengan meluas sebagai tulang sintetik disebabkan sifat bioaktifnya (mampu untuk membina ikatan kimia dengan tulang) dan boleh diterima oleh sel-sel badan [*Hing et al, 1999; Fanovich dan Porto Lopez, 1998*]. Walaubagaimanapun penggunaan

HA dalam skop perubatan masih terhad kepada implan yang menanggung beban yang rendah contohnya tulang osikel telinga tengah, salutan pada implan logam dan implan berliang [Choi *et al*, 1998]. Ini berikutan sifat mekanikalnya yang lemah iaitu kekuatan patah pada julat 40 - 80 MPa (kekuatan tulang kortikal manusia ialah 120-160 MPa), keliatan patah, K_{IC} tidak lebih daripada $1.0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (keliatan tulang kortikal manusia ialah 2 - 12 $\text{MPa.m}^{1/2}$) dan modulus Weibull (n) juga rendah dalam persekitaran basah ($n = 5-12$) yang menyebabkan kebolehharian yang rendah kepada implan HA. Permintaan pasaran global bagi implan yang menanggung beban (tisu keras dan ortopedik) adalah tinggi dan dianggarkan berjumlah USD 3 billion dan USD 40 juta masing-masing di Amerika Syarikat dan Jepun sepertimana yang dilaporkan oleh Sulzer Medica (USA) pada tahun 2004.

Umumnya bagi implan yang menanggung beban tinggi, bahan logam (aloi titanium, aloi besi dan aloi kobalt) biasanya akan digunakan. Namun, sifat logam yang mudah mengalami kakisan menyebabkan logam kurang sesuai dijadikan implan untuk tempoh yang lama. Bahan bioseramik alumina juga kerap digunakan berdasarkan sifat kekuatan tegangannya (270-500 MPa) yang tinggi, namun seramik alumina tidak menunjukkan sifat bioaktif (membina ikatan kimia dengan tulang). Oleh itu, kajian yang terperinci telah dijalankan bagi meningkatkan sifat mekanikal HA bersesuaian dengan aplikasi yang mampu menanggung beban yang tinggi di samping sifat bioserasi dapat dikekalkan. Oleh yang demikian kajian ini menumpukan kepada pembentukan HA tumpat bagi menyamai sifat yang ada pada tulang kortikal (tumpat) manusia dan seterusnya mampu dijadikan implan yang menanggung beban tinggi.

Umumnya terdapat 3 parameter utama dalam penghasilan HA tumpat iaitu mengawal ciri-ciri bahan mula [Thangamani *et al*, 2002], penggunaan bahan tambah [Fanovich *et al*, 1998; Kim *et al*, 2003] dan mempelbagaikan kaedah fabrikasi [Li *et al*, 1996]. Dalam kajian ini, tumpuan telah diberi kepada pembentukan HA dengan mempelbagaikan kaedah fabrikasi. Terdapat 3 kaedah fabrikasi utama yang dijalankan dalam kajian ini iaitu penekanan eka-paksi, penekanan isostatik sejuk (CIP) dan penekanan isostatik panas (HIP). Penggunaan tekanan

isostatik (mempunyai magnitud yang sama pada semua arah) menjadikan jasad yang terhasil lebih seragam khususnya dari segi ketumpatan berbanding jasad yang hanya dikenakan tekanan eka-paksi (tekanan pada satu arah) [Rao, 1990]. Oleh yang demikian pengoptimuman parameter CIP dan HIP telah dilakukan dalam penghasilan HA tumpat bagi meningkatkan sifat mekanikalnya dan seterusnya berkemampuan untuk diaplikasikan dalam implan yang menanggung beban tinggi dan juga meluaskan penggunaannya pada masa hadapan.

1.2 Objektif penyelidikan

Penyelidikan ini merupakan kesinambungan daripada kajian terdahulu dalam gagasan projek mega bioseramik pimpinan Profesor Radzali Othman (IRPA Top Down RMK8: Development of Dense Hydroxyapatite).

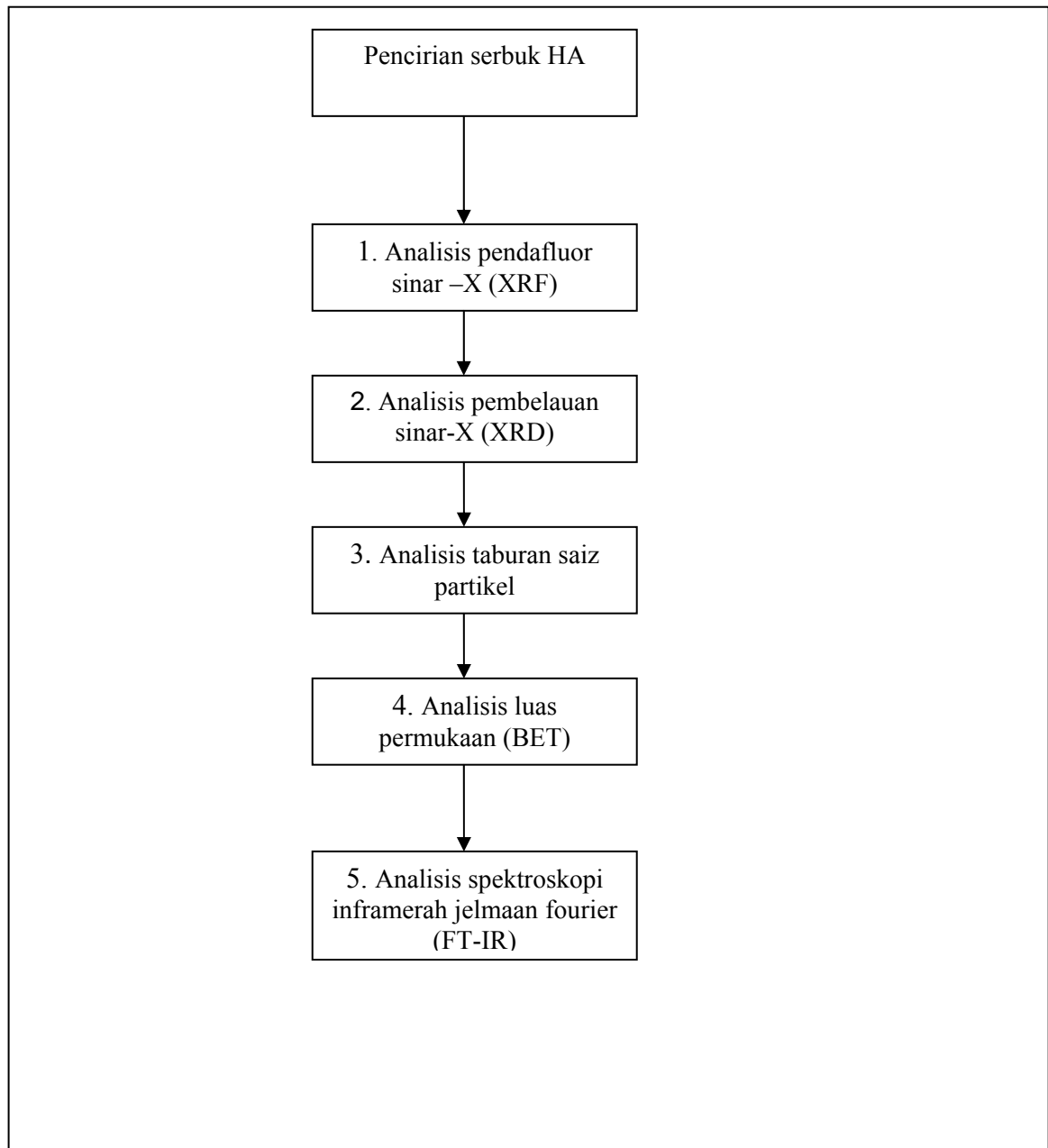
Objektif utama penyelidikan ini meliputi:-

- Mengkaji kesan parameter penekanan isostatik sejuk (CIP) terhadap sifat fizikal, mekanikal dan mikrostruktur HA tumpat.
- Mengkaji kesan parameter penekanan isostatik panas (HIP) terhadap sifat fizikal, mekanikal dan mikrostruktur HA tumpat.

1.3 Pendekatan penyelidikan

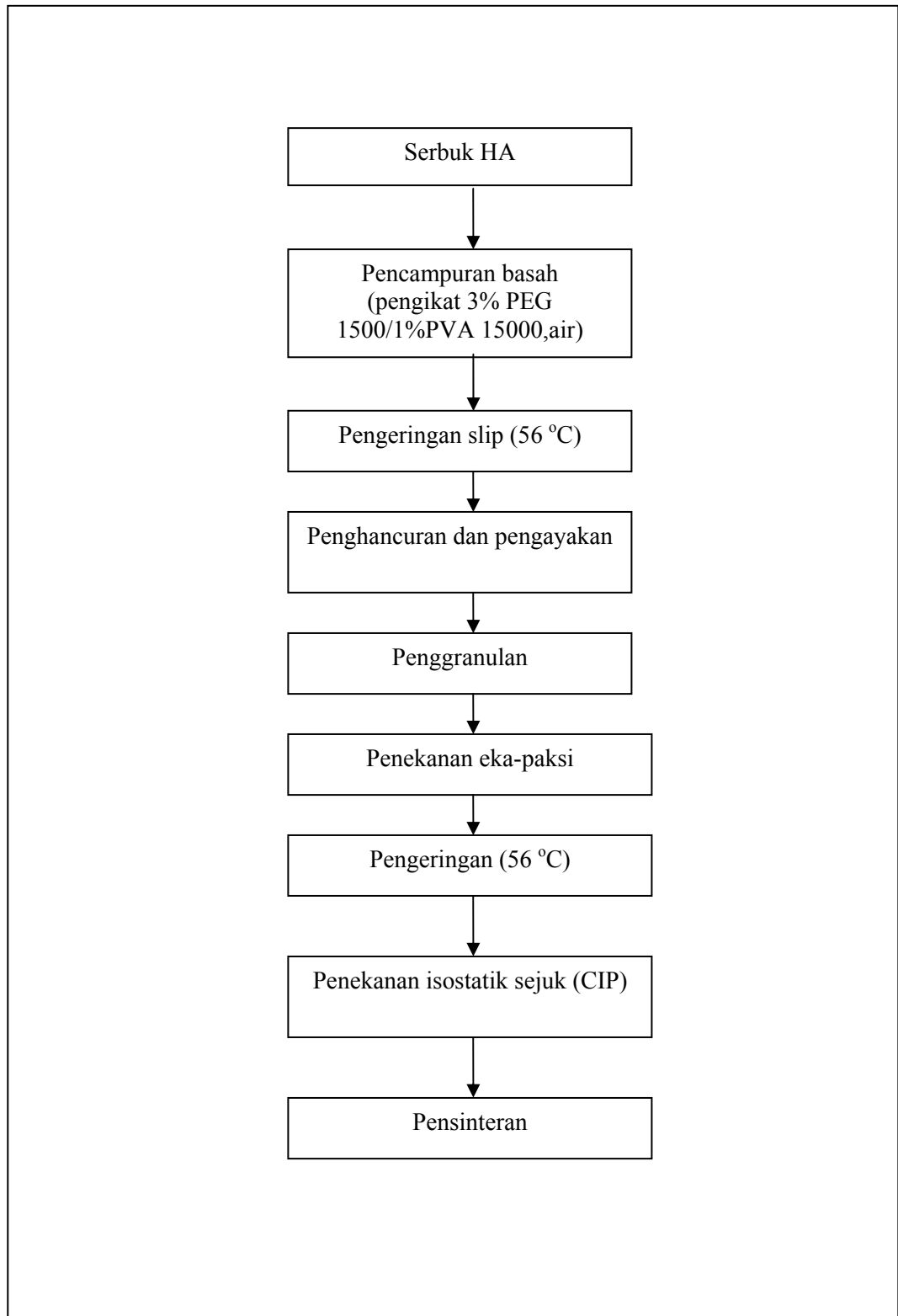
Penyelidikan ini terdiri daripada 3 bahagian iaitu pencirian bahan mentah, penyediaan spesimen berbentuk bar, ujian-ujian mekanikal serta pencirian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter. Pada peringkat permulaan kajian ini, beberapa analisis ke atas bahan mentah dilakukan. Carta alir kajian ditunjukkan dalam Rajah 1.1. Dalam penyelidikan ini bahan mentah utama ialah serbuk hidroksiapatit (HA). Dua jenis serbuk HA telah dianalisis iaitu jenis Fluka 21223 dan jenis Merck 102196. Analisis pendafluor sinar-X (XRF) dilakukan bagi mengetahui komposisi yang hadir dalam serbuk HA. Seterusnya analisis pembelauan sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui fasa yang hadir di dalam serbuk HA. Analisis taburan saiz partikel

juga dilakukan untuk mengetahui saiz partikel serbuk HA. Analisis spektroskopi inframerah jelmaan fourier (FT-IR) juga dilakukan untuk mengetahui jenis ikatan kimia (kumpulan berfungsi) yang wujud dalam serbuk HA. Analisis luas permukaan (BET) juga dilakukan untuk mengetahui luas permukaan serbuk HA.

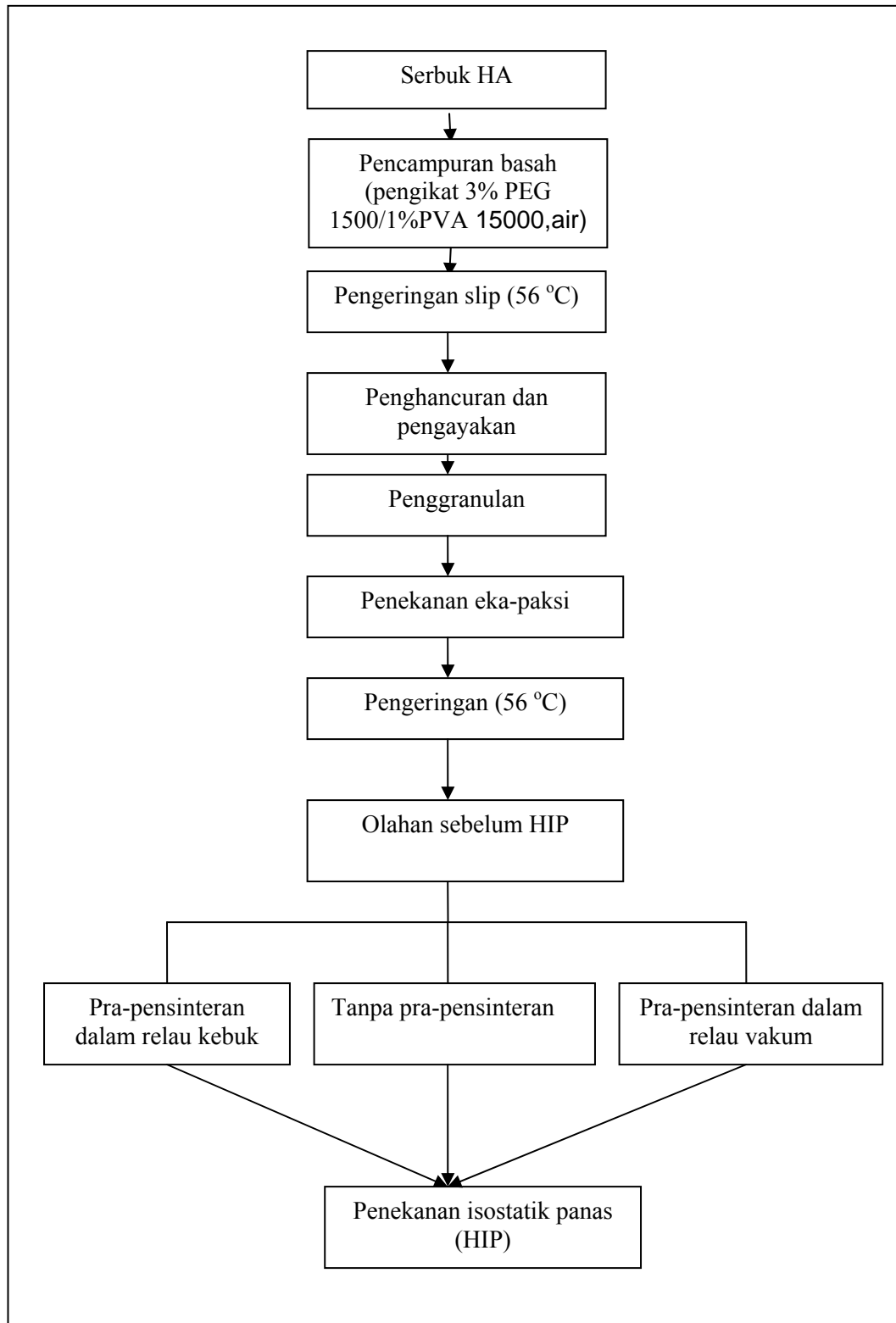


Rajah 1.1: Carta alir analisis yang dilakukan ke atas serbuk HA.

Peringkat seterusnya ialah proses penyediaan spesimen berbentuk bar. Tatacara proses menyediakan spesimen bar ditunjukkan oleh carta alir dalam Rajah 1.2 dan 1.3.



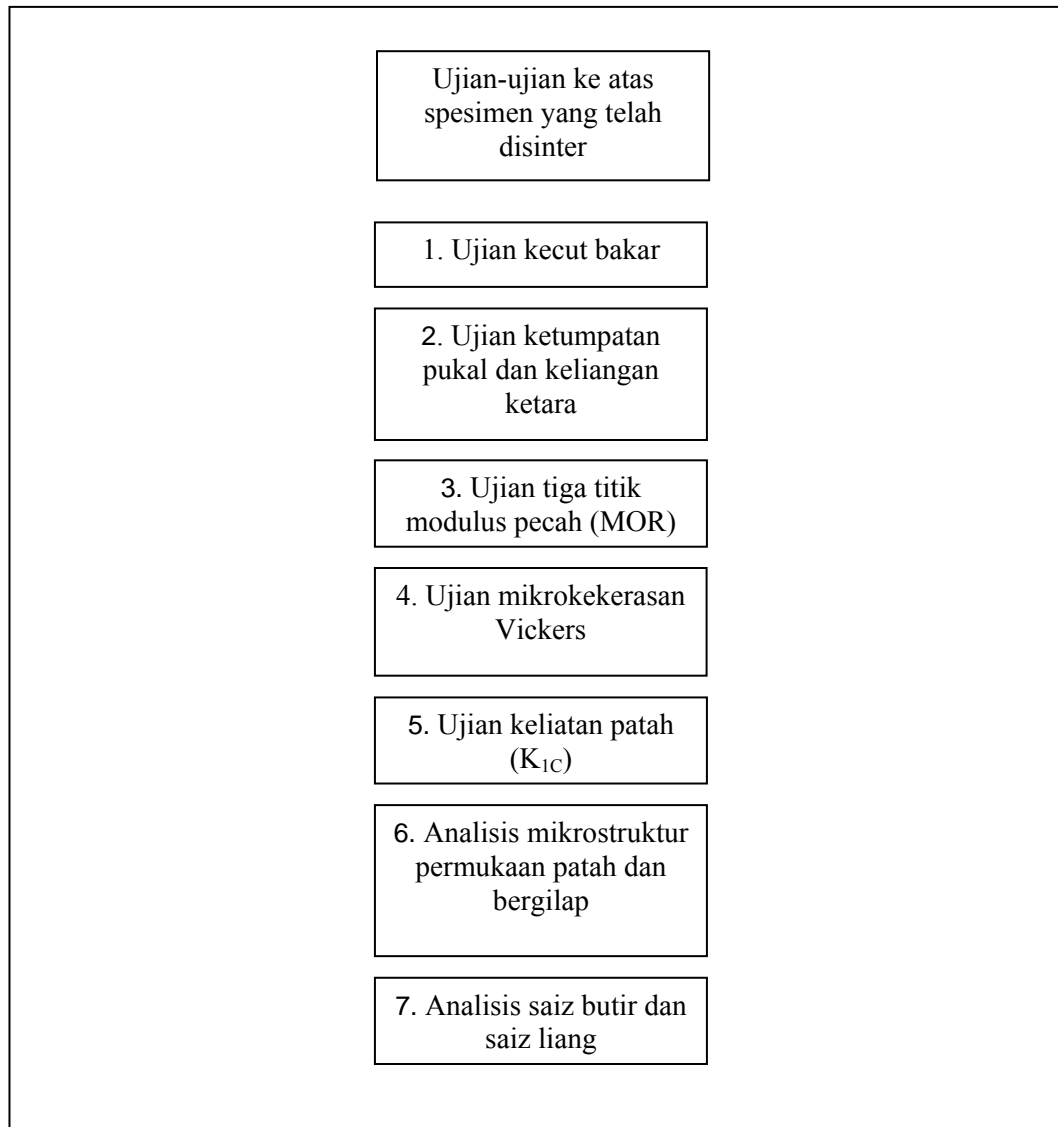
Rajah 1.2: Penyediaan spesimen HA berbentuk bar bagi penekanan isostatik sejuk (CIP).



Rajah 1.3: Penyediaan spesimen HA berbentuk bar bagi penekanan isostatik panas (HIP).

Peringkat yang seterusnya ialah ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter.

Ini ditunjukkan dalam Rajah 1.4.



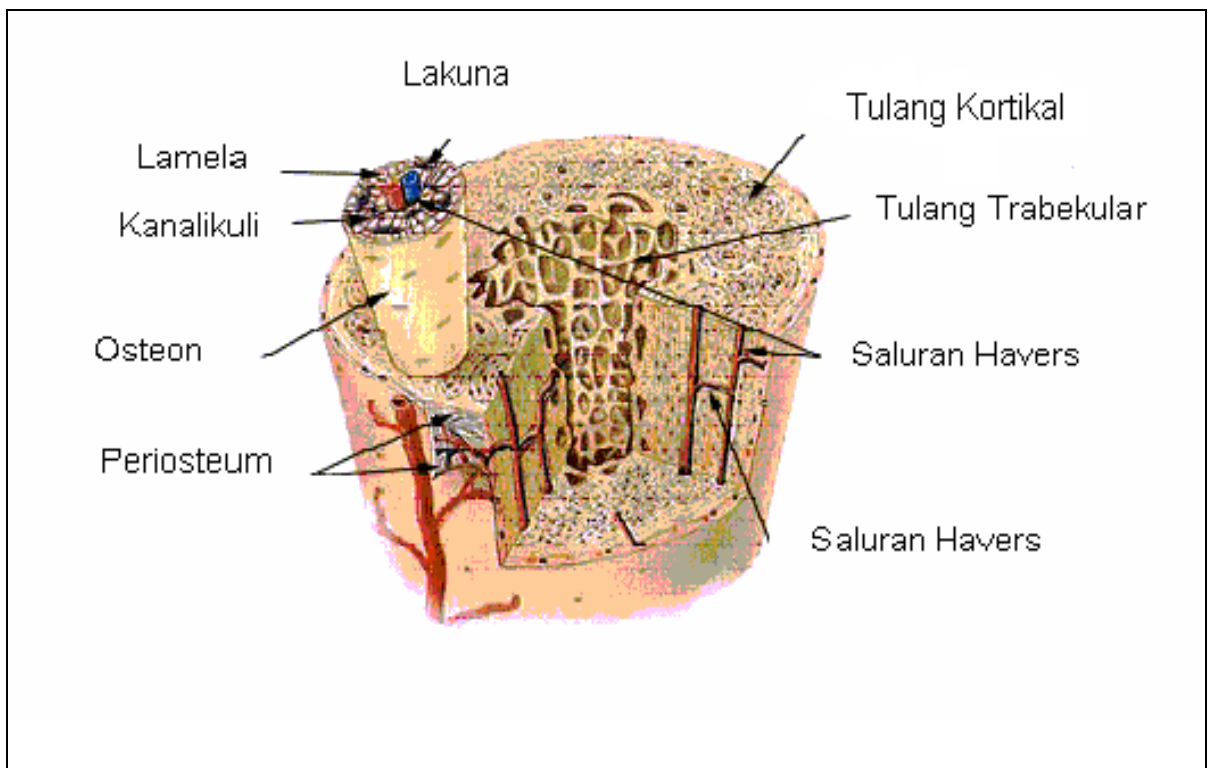
Rajah 1.4: Ujian-ujian yang dijalankan ke atas spesimen yang telah disinter.

BAB 2

SOROTAN KAJIAN

2.1 Pendahuluan

Keseluruhan badan kita disokong oleh tulang rangka dan terbentuk daripada 206 tulang yang pada zahirnya keras tetapi sebenarnya terdiri daripada tisu hidup. Ia adalah tisu yang kompleks dan mempunyai pelbagai fungsi [Graaff dan Rhees, 2001]. Antara fungsinya ialah menampung pelekatan tisu lembut (otot), menampung berat badan, membantu melindungi organ dalaman, menghasilkan sel-sel darah, menyimpan mineral terutamanya kalsium dan fosforus, memberikan asas mekanikal untuk pergerakan dan memberi bentuk kepada badan. Rajah 2.1 menunjukkan struktur asas tulang manusia dan Jadual 2.1 menerangkan tentang sifat-sifat asas struktur tulang manusia.



Rajah 2.1: Struktur asas tulang manusia (tulang femur) [Graaff dan Rhees, 2001].

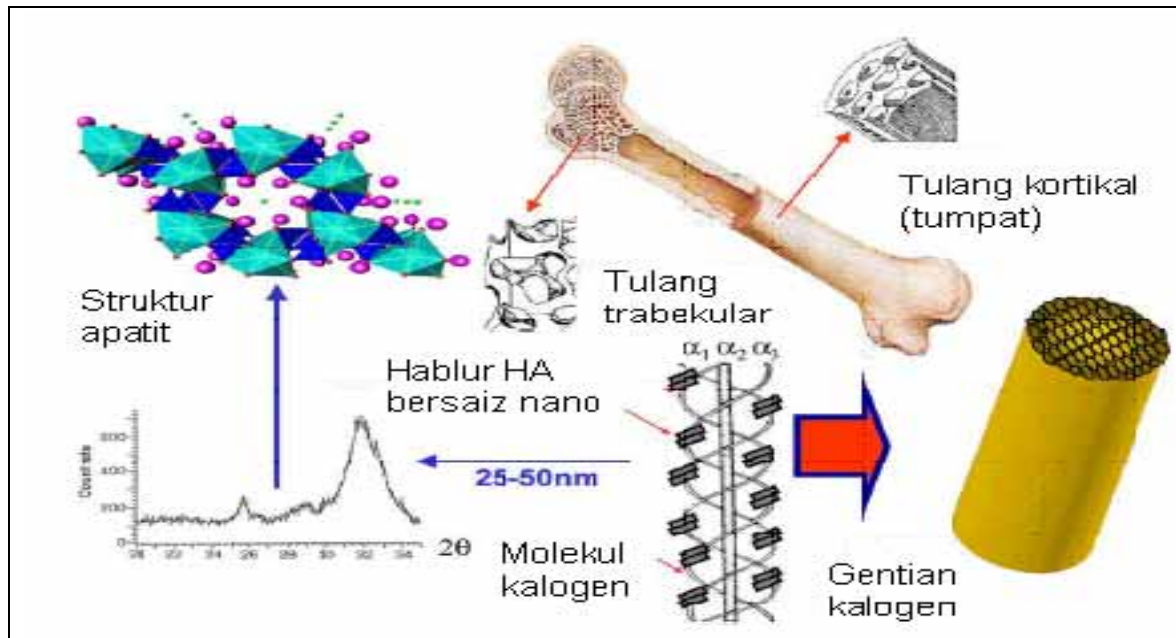
Jadual 2.1: Bahagian dan sifat-sifat asas tulang manusia

Bahagian tulang	Sifat-sifat
Tulang tumpat (kortikal)	<ul style="list-style-type: none"> • Terdapat pada permukaan luar elemen tulang rangka • 75% daripada keseluruhan tulang dalam badan manusia • Mempunyai 5-10% keliangan dan ketumpatan melebihi 95%. • Mempunyai corak berupa lingkaran dan setiap pusat lingkaran terdapat saluran Havers. Plat-plat tulang (<i>lamela</i>) disusun sepusat sekitar saluran dan di antara plat itu terdapat ruang-ruang kecil yang disebut <i>lakuna</i>. Ruang-ruang ini mengandungi sel-sel tulang dan disambungkan dengan saluran Havers di tengah-tengah oleh saluran-saluran kecil (<i>kanalikuli</i>). Setiap corak yang terbentuk merupakan sistem Havers yang terdiri daripada saluran Havers (urat saraf, pembuluh darah dan aliran limfa), <i>lamela</i> yang tersusun sepusat, <i>lakuna</i> yang mengandungi sel dan <i>kanalikuli</i>.
Tulang berliang (trabekular)	<ul style="list-style-type: none"> • Biasanya terdapat diakhir tulang panjang • Diisi dengan kalogen, garam mineral • Mempunyai struktur berliang untuk membenarkan darah melaluinya. • Mempunyai keliangan antara 40-60% dan saiz liang adalah melebihi 100µm.

Periostium	<ul style="list-style-type: none"> • Membran tipis dan keras • Menyelimuti semua tulang kecuali sendi • Melindungi tulang dan menyediakan permukaan untuk pengikatan tendon dan sendi. • Mempunyai pembuluh darah dan sel saraf
------------	---

Umumnya tulang semulajadi manusia terdiri daripada dua komponen yang utama iaitu dua per tiga fasa tidak organik dan satu per tiga fasa organik. Kebanyakan fasa organik terdiri daripada kolagen yang berbentuk gentian bersaiz nano seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.2. Fasa organik lain adalah seperti protein, lemak dan polisakarida yang akan memberikan tulang sifat fleksibel, elastik dan kuat ketika ditegangkan. Sebahagian besar fasa tidak organik terdiri daripada hablur hidroksiapatit (HA) dalam bentuk jejaram bersaiz 40 nm panjang, 20 nm lebar dan 5 nm tebal seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 2.2.

Rajah 2.3 menunjukkan, analisis pembelauan sinar-X (XRD) dan inframerah jelmaan fourier (FT-IR) untuk enamel, dentin dan tulang, ini mengesahkan lagi bahawa fasa tidak organik tulang dan gigi pada asasnya adalah hablur hidroksiapatit. Namun hidroksiapatit biologi wujud bersama-sama mineral lain dan perlu dikelaskan sebagai HA karbonat [*Le Geros, 1967; Featherstone et al, 1983*]. Mineral-mineral lain yang wujud termasuklah karbonat, sodium, magnesium, fluorida, klorida, kalium dan pirofosfat sepertimana yang disenaraikan dalam Jadual 2.2 [*Le Geros, 1981*]. Kandungan mineral ini memberikan kekerasan dan melindungi tulang daripada patah. Apabila tahap mineral meningkat maka ia akan meningkatkan kekuatan dan kekakuan tulang [*Follet et al, 2004*]. Oleh kerana hidroksiapatit mempunyai komposisi kimia dan struktur hablur yang hampir sama dengan tulang sebenar manusia, maka HA amat sesuai digunakan untuk penggantian dan pembaikan tisu tulang manusia yang rosak.



Rajah 2.2: Struktur apatit dan komponen asas tulang manusia [Vallet dan Gonzales, 2004].

Jadual 2.2: Komposisi apatit di dalam enamel, dentin dan tulang manusia dewasa dalam peratus berat [Le Geros, 1981]

Komposisi	Enamel	Dentin	Tulang
Kalsium, Ca^+	36.5	35.1	34.8
Fosforus, P^{5+}	17.7	16.9	15.2
Sodium, Na^+	0.5	0.6	0.9
Magnesium, Mg^{2+}	0.44	1.23	0.72
Kalium, K^+	0.08	0.05	0.03
Karbonat, CO_3^{2-}	3.5	5.6	7.4
Fluorida, F^-	0.01	0.06	0.03
Klorida, Cl^-	0.30	0.01	0.13
Pirofosfat, $\text{P}_3\text{O}_7^{4-}$	0.022	0.1	0.07

2.2 Hidroksiapatit (HA)

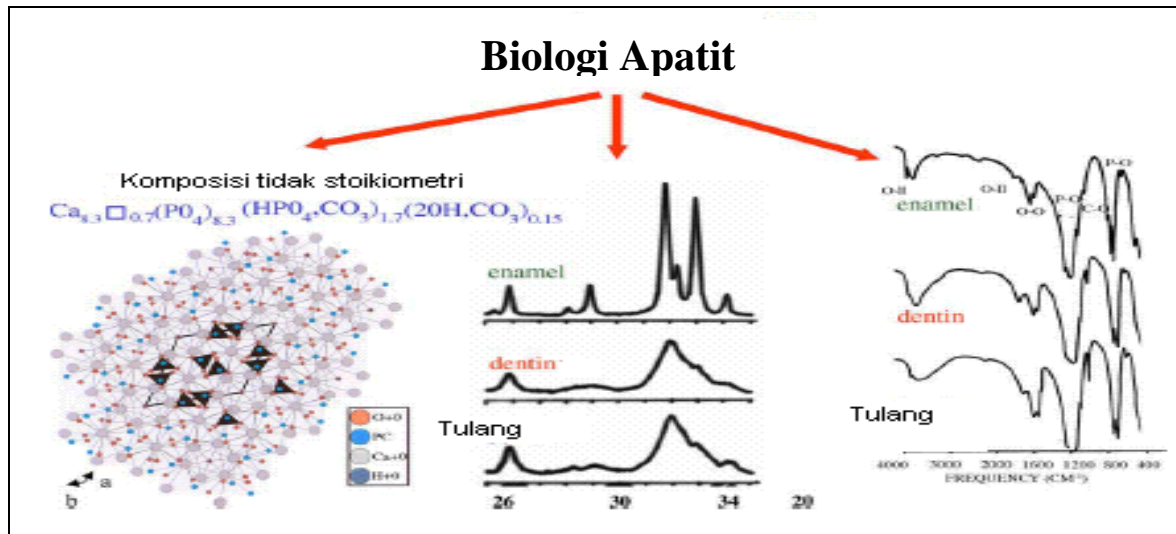
HA yang berasaskan sebatian kalsium fosfat dengan formula kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ merupakan sebahagian keluarga apatit (struktur kimia sama tetapi komposisi kimia yang berlainan). Rajah 2.2 menunjukkan gambar rajah struktur apatit yang mempunyai kekisi hablur heksagonal dengan kumpulan ruang $P6_3/m$ dan dimensi sel unit $a=9.432 \text{ \AA}$ dan $c=6.881 \text{ \AA}$ [Bever, 1986; William, 1992]. Namun menurut Hench (1991), apatit semulajadi berbeza stoikiometri, komposisi, penghabluran dan juga ciri-ciri fizikal dan mekanikal daripada apatit sintetik sepertimana yang ditunjukkan dalam Rajah 2.3.

Walaupun HA sintetik yang disintesis mempunyai sifat yang menarik iaitu tidak beracun, mampu membina ikatan dengan tulang (bioaktif), mempunyai keserasian dengan persekitaran biologi dan menggalakkan pertumbuhan tulang baru ke dalam strukturnya yang berliang [Bever, 1986; William, 1992; Ramachandra et al, 1997; Gu et al, 2002]. Oleh itu, HA merupakan calon yang paling unggul digunakan sebagai implan dalam pembedahan bagi menggantikan implan daripada sumber biologi iaitu implan heterologous (dari haiwan) implan homologous (dari manusia lain) dan implan autologous (untuk haiwan atau manusia itu sendiri).

Menurut Willmann (1996), bahan HA yang hendak digunakan sebagai implan pembedahan perlulah mematuhi piawaian spesifikasi komposisi HA seramik berasaskan *American Society for Testing of Materials (ASTM) Standard F1185-88* (1993). Terdapat 3 kriteria utama yang perlu dipatuhi iaitu yang pertama berasaskan analisis kuantitatif pembelauan sinar-X (XRD). Kandungan minimum HA yang mesti wujud adalah ~95%. Ini berdasarkan keputusan nilai keamatan yang didapati daripada analisis XRD.

Jika serbuk HA yang disintesis mempunyai kandungan HA melebihi 95% maka ia boleh digunakan sebagai implan pembedahan. Kriteria yang kedua ialah nilai bagi nisbah berat Ca/P mestilah menghampiri nilai 2.15. Contoh peratus berat yang ideal bagi HA ialah 39.9% Ca, 18.5% P dan 3.38% OH.

Kriteria yang ketiga ialah kandungan maksimum bendasing/logam berat yang boleh wujud dalam HA. Terdapat 4 unsur yang kandungannya perlu dipatuhi iaitu 5 ppm kadmium, 30 ppm plumbum, 3 ppm arsenik dan 5 ppm merkuri.



Rajah 2.3: Komposisi HA, analisis pembelauan sinar-X (XRD) dan inframerah jelmaan fourier (FT-IR) bagi enamel, dentin dan tulang manusia [Vallet dan Gonzales, 2004].

2.3 Penghasilan hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA) boleh dihasilkan melalui 2 kaedah utama iaitu menggunakan bahan mentah daripada bahan semulajadi (tulang lembu dan karang) dan secara sintetik. Menurut Willmann (1996), bahan semulajadi adalah bersesuaian kerana mempunyai sambungan liang-liang yang sama seperti tulang manusia, namun masalah pencemaran dan bendasing yang wujud telah menghadkan penggunaannya. Oleh yang demikian, penghasilan HA sintetik telah diberi tumpuan secara meluas bagi mengatasi masalah tersebut. Dalam bidang penyelidikan, kaedah yang biasa digunakan untuk penghasilan HA sintetik ialah tindakbalas keadaan pepejal [Rhee, 2002], pemendakan [Raynaud et al, 2002] dan hidroterma [Jinawanth, 2002].

Menurut Rhee (2002), serbuk HA yang terhasil daripada tindakbalas keadaan pepejal mempamerkan keheterogenan dalam komposisinya disebabkan tindakbalas yang tidak lengkap akibat daripada pekali penyebaran ion yang kecil di antara pepejal. Serbuk yang terhasil dalam

kaedah ini juga tidak mempunyai bentuk yang seragam dengan saiz butir yang besar. Namun dalam sesetengah kaedah tindakbalas keadaan pepejal, contohnya kaedah kimia mekanik (*mechanochemical*), serbuk HA yang terhasil mempunyai fasa tunggal HA yang tulen dan darjah penghabluran yang lebih tinggi berbanding serbuk HA yang terbentuk melalui kaedah basah. Walaubagaimanapun risiko utama kaedah sintesis ini ialah kehadiran bendasing yang akan berlaku ketika pengisaran bahan-bahan mula [Rhee, 2002].

Dalam kaedah pemendakan, serbuk HA yang terhasil mempunyai kehabluran yang kurang baik dengan partikel berbentuk jejaram serta komposisinya yang tidak homogen sepertimana yang dilaporkan oleh Raynaud *et al* (2002). Namun sifat serbuk yang terhasil dapat ditingkatkan melalui pengawalan keadaan pH dan suhu dalam tindakbalas kimia kalsium dan fosfat. Sehubungan dengan itu, kaedah pemendakan sesuai untuk penghasilan secara industri disebabkan oleh prosedur pemrosesannya yang tidak rumit dan peralatan pemprosesan yang mudah didapati. Dua faktor tersebut merendahkan kos sintesis.

Menurut Janawath (2002), serbuk yang terhasil melalui kaedah hidroterma mempunyai sifat yang menarik iaitu menghablur dengan baik, komposisi yang homogen, bentuk yang sekata dan mudah disinter. Ini disebabkan oleh tindakbalas yang melibatkan suhu dan tekanan yang tinggi (100 - 200 °C, > 1 atm) di dalam sistem tertutup. Selain itu, kaedah hidroterma juga dapat menghasilkan serbuk bersaiz nano iaitu 130 – 170 nm panjang dan 15 – 25 nm tebal sepertimana yang dilaporkan oleh Liu *et al* (1997). Namun kaedah hidroterma masih belum digunakan secara meluas dalam industri disebabkan kosnya yang tinggi.

2.4 Sifat-sifat hidroksiapatit (HA)

Sifat mekanikal merupakan faktor yang menghadkan penggunaan HA sebagai implan pada bahagian yang menanggung beban tinggi. Jadual 2.3 menunjukkan sifat mekanikal tulang yang menanggung beban tinggi (tulang femur) dan sifat mekanikal HA yang digunakan dalam bidang perubatan. Oleh yang demikian, HA yang mempunyai sifat mekanikal yang baik diperlukan untuk memperluaskan lagi penggunaannya dalam bidang perubatan pada masa hadapan. Umumnya faktor yang mempengaruhi sifat mekanikal HA ialah sifat serbuk mula HA, keliangan, saiz butir, kestabilan terma dan juga kaedah fabrikasi.

Serbuk mula HA yang mempunyai stoikiometri yang tepat iaitu nisbah molar Ca/P sebanyak 1.67 dapat menghasilkan sifat mekanikal HA yang unggul [Suchanek dan Yoshimura, 1998]. Pengurangan luas keratan rentas di mana beban dikenakan dan sifatnya sebagai penumpu tegasan menyebabkan keliangan menjadi faktor yang melemahkan kekuatan bahan HA [Smith, 1996]. Saiz butir juga merendahkan kekuatan bahan HA dengan mempengaruhi ikatan antara butir [Smith, 1996]. Penguraian fasa akan berlaku semasa proses pensinteran, maka kestabilan terma HA sangat penting bagi memperolehi sifat mekanikal yang optimum. Fabrikasi HA menggunakan penekanan isostatik dapat menghasilkan HA yang mempunyai ketumpatan tinggi dan seragam [Li et al, 1996].

Jadual 2.3: Sifat-sifat mekanik bagi tulang femur (peha) manusia dan HA yang digunakan dalam bidang perubatan [Ravaglioli dan Krajewski, 1992]

Sifat-sifat	Tulang femur manusia	HA tumpat
Kekuatan lentur (MPa)	120-160	38-250
Kekuatan mampat (MPa)	125-166	300-900
Modulus Young, E (GPa)	19.5-20.5	80-120
Keliatan Patah, K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	2.0-12.0	0.6-1.0
Kekerasan Vickers (GPa)	4.0-6.0	3.0-7.0

2.4.1 Serbuk mula

Bagi memperoleh sifat mekanik yang optimum khususnya dalam penyediaan HA tumpat dan tulen, serbuk mula HA perlu mempunyai stoikiometri yang tepat, iaitu mempunyai nisbah molar Ca/P bersamaan dengan 1.67 [Suchanek dan Yoshimura, 1998]. Nisbah molar Ca/P adalah sangat penting untuk mengawal kestabilan terma.

Menurut Tampieri *et al* (2000), serbuk HA dengan nisbah Ca/P sebanyak 1.601 dan 1.565 akan menyebabkan penguraian berlaku pada suhu 1250 °C iaitu lebih rendah berbanding HA stoikiometri dengan nisbah 1.67 yang mengurai pada suhu ≥ 1400 °C. Jika nisbah molar Ca/P bagi HA melebihi nilai 1.67, CaO akan terbentuk ketika pensinteran dan seterusnya memberi kesan negatif kepada jasad HA tumpat. Jika nisbah molar Ca/P bagi HA adalah kurang daripada 1.67, β atau α -trikalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) akan terbentuk. Kehadiran TCP akan meningkatkan kadar pertumbuhan retak dan keupayaan biodegradasi jasad HA tumpat [Kim *et al*, 2002]. Selain itu, serbuk mula HA juga mestilah mempunyai saiz, taburan dan morfologi partikel [Thangamani *et al*, 2002] yang optimum, misalnya sekitar 130 – 170 nm bagi saiz partikelnya [Liu *et al*, 1997].

Menurut Liu dan Lin (1999), saiz partikel yang kecil mempunyai daya tarikan dan lekatan di antara partikel yang lebih kuat untuk menghasilkan padatan yang tinggi berbanding dengan partikel besar. Taburan dan morfologi partikel yang bersaiz kecil juga menunjukkan keseragaman yang baik dengan persentuhan yang rapat di antara partikel kesan daya tarikan di antara partikel serbuk yang wujud. Menurut Otsuka *et al* (1994), saiz partikel yang kecil akan menyebabkan luas sentuhan yang besar di antara partikel dan jasad HA yang berkekuatan tinggi boleh dihasilkan. Bagi serbuk dengan saiz partikel yang lebih besar, celahan yang wujud di antara partikel akan membentuk liang semasa pensinteran dan seterusnya mengurangkan kekuatan bahan tersebut. Sehubungan dengan itu, ramai penyelidik telah memberi tumpuan dalam sintesis HA untuk menghasilkan serbuk HA berskala nano (10^{-9} m). Saiz partikel HA

yang bersaiz nano mempamerkan luas permukaan yang lebih besar dan ini membolehkan tindakbalas berlaku dengan lebih sempurna [Vandiver *et al*, 2005].

Menurut Otsuka *et al* (1994), partikel HA yang bersaiz nano memberikan sifat bioaktif yang lebih efektif berbanding serbuk HA yang bersaiz besar. Menurut Vandiver *et al* (2005), serbuk HA yang bersaiz nano mempunyai sifat kimia dan morfologi struktur yang akan memberi pengaruh yang kritikal terhadap tindakbalas implan dengan persekitaran biologi semasa pengimplanan secara *in vivo*.

2.4.2 Keliangan

Sifat mekanikal HA berkait rapat dengan kehadiran liang dalam jasad HA. Lian dalam jasad pula boleh dikaitkan dengan penyerapan air. Penyerapan air ditakrifkan sebagai peratus jumlah air yang diserap oleh spesimen bakar. Jumlah air yang diserap bergantung kepada jumlah liang yang wujud dalam spesimen. Peratus penyerapan air menjadi panduan terhadap tindakbalas yang berlaku kepada spesimen semasa pembakaran. Nilai penyerapan air boleh digunakan untuk menghitung keliangan ketara dan ketumpatan pukal. Ketumpatan pukal dapat menentukan samada sesuatu spesimen atau jasad itu dibakar pada suhu yang tepat, di mana nilai ketumpatan pukal seharusnya maksimum. Sebaliknya jika penyerapan air tidak berlaku, tetapi ketumpatan pukal kurang daripada nilai maksimum, ini menunjukkan keadaan terlebih bakar telah berlaku, di mana gas pada liang-liang tertutup akan mengembang, liang-liang membesar dan ini menyebabkan isipadu bertambah dan mengurangkan ketumpatan.

Kehadiran liang memberi kesan ke atas sifat-sifat mekanik seperti kekuatan, sifat-sifat terma seperti pengaliran terma, sifat kimia seperti rintangan kakisan dan hakisan mekanik bahan. Keliangan boleh dicirikan oleh pecahan isipadu liang yang hadir serta saiz, bentuk dan taburannya.

Liang yang wujud dalam bahan seramik merupakan kawasan tumpuan tegasan. Apabila tegasan pada liang sampai ke nilai kritikal, retak akan terbentuk dan merambat. Retak yang

merambat pula akan terus membesar sehingga patah berlaku. Liang juga akan mengurangkan kekuatan bahan dengan mengurangkan luas keratan rentas di mana beban dikenakan dan dengan itu merendahkan tegasan yang dapat disokong oleh bahan [Smith, 1996].

Terdapat dua jenis liang iaitu liang terbuka (ketara) dan liang tertutup. Liang terbuka adalah liang yang boleh sampai ke permukaan yang mana ia akan mempengaruhi ketelapan. Liang tertutup pula tidak sampai ke permukaan dan biasanya mempengaruhi kekuatan jasad. Keliangan ketara dapat ditentukan dengan menggunakan kaedah penyerapan atau rendaman air. Ini dapat dihasilkan melalui prinsip Archimedes di mana ia berdasarkan konsep penyerapan air oleh liang [Shaw et al, 1997]. Ketumpatan sebenar serbuk boleh didapati melalui penggunaan botol graviti tentu (botol S.G).

Menurut Ravaglioli dan Krajewski (1992), keliangan seramik HA boleh dibahagikan kepada dua iaitu keliangan mikro dan keliangan makro.

- i) Keliangan mikro adalah liang di antara partikel tersinter yang ditinggalkan hasil daripada proses pensinteran. Menurut Hench (1998), saiz liang mikro adalah berdiameter kurang dari $1\mu\text{m}$ hasil daripada pensinteran yang tidak lengkap.
- ii) Keliangan makro pula merupakan liang yang dihasilkan dengan mengubah cara pemprosesan dan penambahan bahan tambah [Lavernia dan Scheonung, 1991]. Diameter keliangan ini mesti bersamaan atau melebihi $100\mu\text{m}$ untuk membenarkan salur darah memasuki liang tersebut manakala saiz liang sehingga $300\mu\text{m}$ diperlukan untuk membenarkan pertumbuhan sel tulang [Klawitter, 1970; Klawitter et al, 1980].

Liang mikro lazimnya hadir dalam semua bahan seramik menyebabkan penyusutan kekuatan berlaku. Namun, kadar penyusutan tersebut bergantung kepada peratus keliangan yang hadir [Groot, 1993]. Sekiranya keliangan mikro berkurang, tapak bagi serangan kimia turut berkurang.

Ini akan menyebabkan penyusutan kekuatan berlaku dengan lebih perlahan. Dalam penghasilan HA tumpat, kehadiran liang mikro perlu diminimumkan memandangkan pembentukan retak akan mengurangkan kekuatan bahan.

2.4.3 Saiz butir

Yasuda et al (2000) mendapati bahawa mikrostruktur dengan taburan saiz butir seragam akan menghasilkan kekuatan yang maksimum. Kehadiran butir besar di antara butir kecil akan bertindak sebagai bendasing. Ini akan menyebabkan penyusutan kekuatan disebabkan oleh tegasan-tegasan baki pada sempadan butir kesan daripada pengembangan terma yang tidak sepadan di antara butir besar dan butir kecil di sekelilingnya [*Rahaman, 1995*].

Selain itu butir besar yang terbentuk kesan daripada pertumbuhan butir yang melampau semasa pensinteran juga biasanya mengurangkan nilai kekuatan bahan [*Rahaman, 1995*].

2.4.4 Kestabilan terma

Sifat mekanikal HA dipengaruhi oleh kestabilan termalnya kerana semasa proses pensinteran suhu tinggi diperlukan. Menurut *Goller dan Oktar (2002)*, suhu yang sering digunakan untuk pensinteran HA ialah 1000-1300 °C. Proses pensinteran pada suhu tinggi diperlukan bagi menghasilkan HA seramik. Ini berikutan spesifikasi untuk HA yang digunakan sebagai tulang gantian mensyaratkan bahawa bahan HA mesti berada dalam keadaan seramik dan menolak HA yang bukan seramik memandangkan HA bukan seramik tidak mempamerkan sifat biologi dan perubatan sebagaimana HA seramik [*Ravaglioli dan Krajewski, 1992*]. Oleh itu, kestabilan terma bagi serbuk HA sangat penting bagi mendapatkan HA seramik yang tulen dan mempunyai sifat mekanik yang unggul [*Fang et al, 1994*]. Kestabilan terma dicirikan oleh suhu penguraianya, suhu penguraian yang tinggi menunjukkan kestabilan terma yang baik dan suhu penguraian yang rendah menunjukkan kestabilan terma yang buruk.

Penguraian HA sering berlaku semasa fabrikasi seramik HA. Menurut *Gu et al (2002)*, HA akan terurai kepada fasa TetCP dan TCP apabila disinter pada suhu 1300 °C. Fasa TetCP dan TCP mudah bertindakbalas dengan air, mengakibatkan sifat mekanik seramik HA menurun. Pembentukan fasa TetCP dan TCP juga turut mempengaruhi pemadatan dan meningkatkan lagi pembentukan retak secara perlahan [*Kim et al, 2002*]. Oleh itu, penguraian HA semasa fabrikasi perlu diminimumkan bagi mendapatkan sifat mekanik HA yang optimum. Antara inisiatif yang boleh diambil adalah dengan mengoptimumkan suhu sinter pada suhu serendah 1250 °C. Ini berdasarkan Jadual 2.4, yang mendapati pada suhu ini kekuatan adalah pada tahap maksimum iaitu 120 MPa dan fasa yang hadir adalah fasa tunggal HA [*Tampieri et al, 1997*]. Pada suhu lebih rendah atau lebih tinggi daripada suhu tersebut, nilai kekuatan berkurangan. Ini dapat dijelaskan seperti berikut:

- a) Pada suhu 1250 °C, mikrostruktur spesimen adalah seragam melalui pengoptimuman saiz butir (4-5µm). Pada suhu lebih rendah, pemadatan yang tidak sempurna berlaku dan menghasilkan nilai ketumpatan yang lebih rendah (rujuk Jadual 2.4). Pada suhu lebih tinggi, berlaku pertumbuhan butir yang pantas dan melampau meninggalkan pertumbuhan butir yang kurang aktif menyebabkan ketidakseragaman butir berlaku.
- b) Pada suhu 1250 °C, komposisi spesimen adalah fasa tunggal. Bagaimanapun pada suhu lebih tinggi pembentukan bendasing dirangsang terutama TCP yang saling berubah bentuk di antara satu sama lain menyebabkan kekurangan ikatan yang kuat di antara butir (rujuk Jadual 2.4).

Jadual 2.4: Sifat- sifat spesimen HA selepas pensinteran [*Tampieri et al, 1997*]

Kod spesimen	Suhu sinter (°C)	Ketumpatan relatif (%)	Fasa - fasa bendasing	Kekuatan (MPa)
H1	1220	93.0	-	50
H2	1250	97.5	-	120
H3	1260	98.0	3% α -TCP	-
H4	1280	98.7	2% α -TCP, 3% β -TCP	98
H5	1300	98.4	3% α -TCP, 3% β -TCP	94

Antara langkah lain yang boleh diambil bagi meminimumkan penguraian HA semasa proses fabrikasi ialah dengan memastikan stoikiometri yang tepat bagi serbuk mula HA iaitu nisbah molar Ca/P mesti bertepatan dengan 1.67, menambah bahan tambah yang sesuai dan juga mengawal atmosfera pensinteran. Apabila nisbah molar Ca/P adalah 1.67, maka suhu penguraiannya adalah melebihi 1400 °C berbanding serbuk mula HA yang mempunyai nisbah molar Ca/P sebanyak 1.601 dan 1.565 yang akan mengurai pada suhu serendah 1250 °C [Tampieri *et al*, 2000].

Pemilihan bahan tambah yang sesuai turut mempengaruhi penguraian HA sepertimana yang dilaporkan oleh Adalfsson *et al* (1999) iaitu penambahan ion F⁻ dapat meningkatkan kestabilan terma HA. Pada asasnya, diketahui bahawa dengan penambahan bahan seperti alumina dan zirkonia akan menghalang perambatan retak dan seterusnya meningkatkan kekuatan HA. Namun menurut Adalfsson *et al* (1999), ZrO₂ akan merendahkan suhu penguraian HA kepada 1000 °C berbanding HA tulen tanpa bahan tambah pada suhu 1400 °C. Selain itu, pengawalan atmosfera sinter juga dapat meminimumkan penguraian HA.

Umumnya penguraian HA akan membebaskan hidroksil ataupun molekul air daripada HA, maka semasa fabrikasi, air ataupun keadaan kelembapan perlu disediakan agar HA kekal stabil pada suhu tinggi iaitu 1360 °C [Hench, 1998b]. Menurut Fang *et al* (1994), bagi mengelakkan penyahhidroksilan dan penguraian HA ketika fabrikasi seramik, teknik pensinteran dalam keadaan lembap mesti digunakan. Namun kajian terdahulu melaporkan bahawa untuk mengawal atmosfera supaya dalam keadaan lembap merupakan tugas yang rumit dan keputusan yang terhasil adalah tidak konsisten [Hasrawati, 2003]. Kajian terdahulu mendapati HA adalah stabil dalam udara sehingga suhu 1300 °C manakala di dalam vakum sehingga suhu 1100 °C [Gu *et al*, 2002].

2.4.5 Kaedah fabrikasi

Bagi mengoptimumkan sifat mekanik HA tumpat, pelbagai kaedah fabrikasi telah dijalankan. Antara kaedah yang biasa dijalankan ialah penekanan eka-paksi [Rodriguez-Lorenzo *et al*, 2001], penekanan panas [Suchanek *et al*, 1996], penekanan isostatik sejuk untuk menghasilkan ketumpatan jasad anum yang lebih seragam [Gross dan Berndt, 2002], tuangan gel untuk bentuk yang kompleks [Varma dan Sivakumar, 1996] dan penekanan isostatik panas (HIP) [Milthorpe dan Wei, 2001].

Penekanan eka-paksi adalah kaedah yang biasa digunakan untuk menghasilkan HA tumpat tetapi jasad yang terhasil mempunyai keseragaman yang rendah dan cenderung untuk membentuk retak [Rodriguez-Lorenzo *et al*, 2001]. Selain itu, sampel yang terhasil menerusi kaedah ini mempamerkan ketumpatan yang tidak seragam iaitu ketumpatan yang tinggi pada bahagian atas dan ketumpatan yang rendah pada bahagian dasar [Lim, 2004]. Oleh itu, sifat mekaniknya menjadi terbatas. Dilaporkan bahawa kekuatan patah dan keliatan patah maksimum bagi HA tumpat yang terhasil melalui kaedah ini masing-masing adalah 69 MPa dan 0.88 MPa.m^{1/2} [Rodriguez-Lorenzo *et al*, 1997; Thangamani *et al*, 2001].

Penekanan panas juga dapat menghasilkan HA tumpat sepertimana yang dilaporkan oleh Suchanek *et al* (1996). Melalui kaedah ini, keliatan patah HA tulen boleh mencapai nilai 1.04 MPa.m^{1/2} berbanding hanya 0.88 MPa.m^{1/2} bagi jasad yang dikenakan penekanan eka-paksi [Suchanek *et al*, 1996]. Namun, kaedah ini mempunyai kestabilan mekanik yang terhad dengan pemadatan yang tidak mencukupi. Tambahan pula sampel yang terhasil adalah rapuh terutamanya pada bahagian bucu [Tadic dan Eppler, 2003]. Oleh yang demikian, kaedah ini tidak digunakan untuk penghasilan HA tumpat secara komersial. Menurut Varma dan Sivakumar (1996), HA tumpat yang mempunyai bentuk yang kompleks dan berketumpatan tinggi (99%TD) dapat dihasilkan melalui kaedah tuangan gel. Namun kelemahan utama kaedah ini adalah proses pengeringannya terlalu lama iaitu mengambil masa sehingga 30 hari. Di samping itu, penggunaan bahan polimer dalam kuantiti yang banyak bagi pembentukan gel menyebabkan

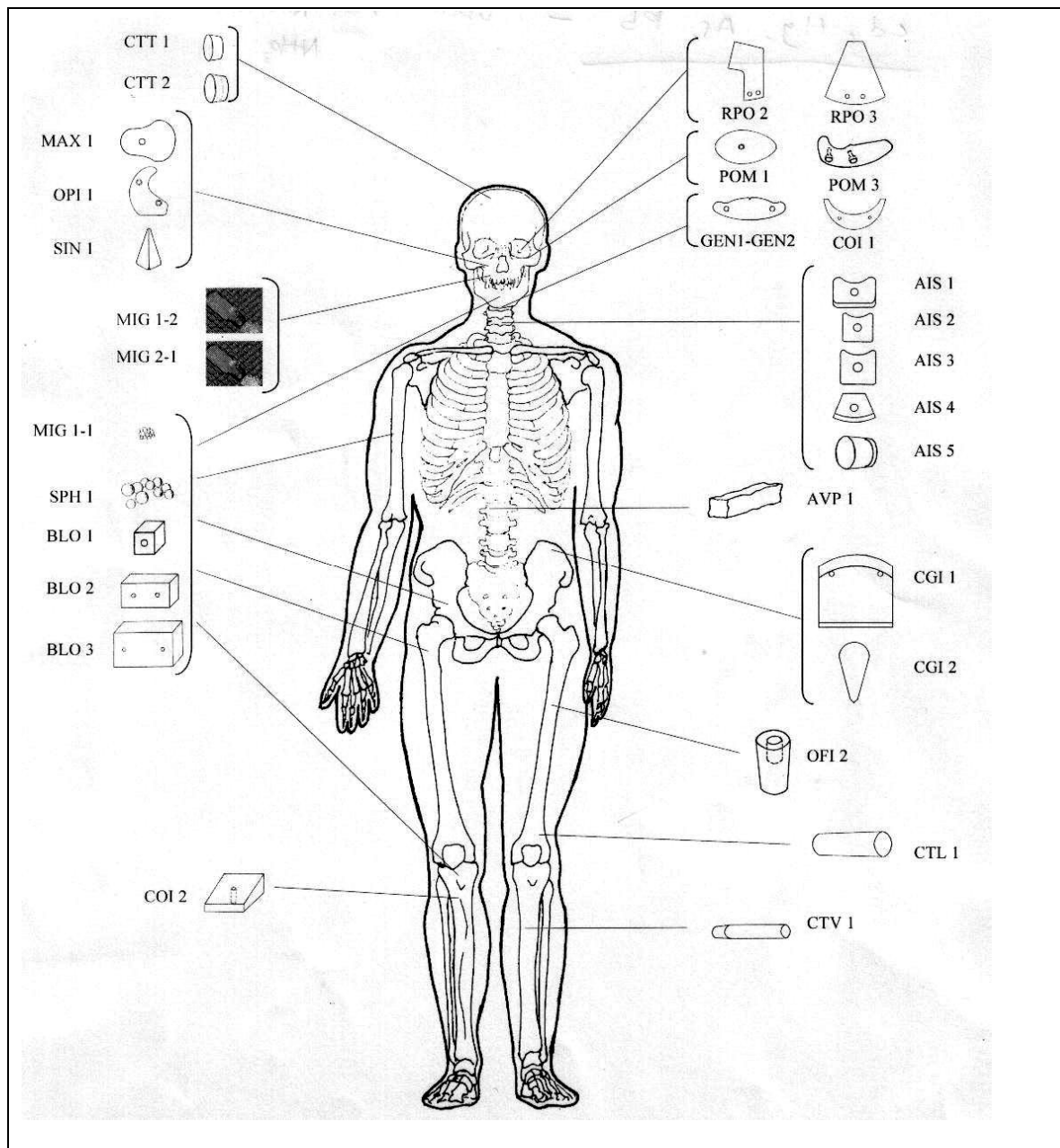
sifat bioerosi HA merosot dan berkemungkinan wujud kesan karsinogenik apabila diimplankan bagi tempoh yang lama [Varma dan Sivakumar, 1996].

HA tumpat dengan kestabilan mekanik yang baik dapat dihasilkan menerusi kaedah penekanan isostatik sejuk (CIP) [Lorenzo et al, 2000; Yeong et al, 1998; Peralta et al, 2003; Milosevski et al, 1999; Landi et al, 2005; Tadic dan Eppler, 2003]. Semasa proses CIP, tekanan dikenakan secara seragam pada semua arah pada spesimen membolehkan kekuatan dan ketumpatannya ditingkatkan.

Menurut Lorenzo et al (2000), ketumpatan tinggi dicapai melalui kaedah CIP iaitu 99.8%TD berbanding hanya 96%TD bagi sampel yang dikenakan penekanan eka-paksi. Selain itu, sifat kekerasan dan kekuatan turut meningkat tanpa mempengaruhi struktur hablur dan komposisi bahan yang digunakan [Tadic dan Eppler, 2003].

Menurut Jarcho et al (1976), HA tumpat dapat dihasilkan melalui kaedah penekanan isostatik panas (HIP). Tekanan dan suhu yang tinggi dikenakan secara serentak pada spesimen membolehkan sifat HA tumpat ditingkatkan sehingga nilai optimum. Proses HIP dapat menghasilkan HA tumpat yang mempunyai saiz liang yang kecil dan saiz butir yang halus berbanding pensinteran biasa.

Saiz butir yang halus dapat meningkatkan sifat mekaniknya terutamanya dari segi kekerasan, kekuatan patah dan keliatan patah [Suchanek dan Yoshimura, 1998]. Ini dibuktikan melalui hasil kajian Milthorpe dan Wei (2001), mendapati bahawa kekuatan patah dan keliatan patah maksimum yang dicapai ialah masing-masing 176.2 MPa dan $1.3 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Maka dalam kajian ini, kaedah CIP dan HIP telah dipilih untuk menghasilkan HA tumpat yang diramalkan mempunyai sifat mekanik yang tinggi dan seterusnya dapat digunakan sebagai implan penanggung beban tinggi.



Rajah 2.4: Bentuk-bentuk implan yang digunakan dalam badan manusia [katalog biocoral, 2003].